

# Contribución de los isótopos de He al origen de los fluidos hidrotermales: aplicación al estudio de las mineralizaciones de fluorita de Asturias (N de España)

*He isotopes constraints to the origin of hydrothermal fluids: application to the fluorite mineralizations of Asturias (N Spain)*

V. Sánchez<sup>1</sup>, T. Martín-Crespo<sup>2</sup>, E. Vindel<sup>1</sup>, M. Corbella<sup>3</sup>, E. Cardellach<sup>3</sup>

## RESUMEN

En este trabajo se ha realizado un estudio de isótopos de He con objeto de determinar la influencia mantélica o cortical de los volátiles en los fluidos implicados en la formación de las mineralizaciones de F-Ba de Asturias (N de España). Estas mineralizaciones se presentan como capas, mantos y filones encajados en materiales Permotriásicos y Paleozoicos. La mineralogía está constituida por fluorita, barita, calcita, cuarzo y sulfuros y los yacimientos encuadran en la tipología Mississippi Valley (MVT) asociados con eventos hidrotermales de rifting en relación con la apertura del Océano Atlántico. Los valores de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ( $\leq 0,1$  Ra) obtenidos en los fluidos de Asturias indican un origen cortical y se excluye cualquier implicación mantélica. Estos resultados son consistentes con el modelo convencional de formación de yacimientos de fluorita tipo MVT a partir de la circulación de fluidos de cuenca altamente salinos, con la ausencia de actividad ígnea en la zona contemporánea con la mineralización, y con datos de isótopos de He en otros yacimientos similares en Europa.

**Palabras clave:** helio, fluorita, isótopos, fluidos hidrotermales, Asturias.

## ABSTRACT

Helium isotopes have been measured in fluorite and sulphides in order to obtain conclusive means of assessing the involvement of mantle and crustally derived volatiles in F-Ba deposits from Asturias (N of Spain). Fluorite mineralizations are hosted in Mesozoic (Permotriassic) and Paleozoic age rocks. Mineralization is composed of fluorite, barite, calcite, dolomite, quartz and sulphides, and shares the characteristics of most Mississippi Valley Type (MVT) deposits associated with rifting events related to the opening of the Atlantic Ocean. The  $^3\text{He}/^4\text{He}$  values of the Asturias ore fluids ( $\leq 0,1$  Ra) indicate a crustal fluid source and exclude the involvement of a mantle helium component. These values are consistent with the acceptance of the existing basinal model for MVT genesis and sedimentary brines migration, with the lack of igneous activity in the area contemporary with the mineralization, and also consistent with similar helium isotope data recorded in other fluorite deposits in Europe.

**Key words:** fluorite, helium, isotopes, hydrothermal fluids, Asturias.

## Introducción

Los isótopos de He en minerales permiten identificar posibles contribuciones mantélicas o corticales en los fluidos responsables de un proceso mineralizador

(Simmons *et al.*, 1987; Kendrick *et al.*, 2001). El He es un elemento escaso en la atmósfera y presenta una relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de  $1,4 \times 10^{-6}$  o lo que es lo mismo 1 Ra (Mamyrin *et al.*, 1970). Un origen mantélico del He vendrá definido por valores de  $^3\text{He}/^4\text{He} > 6$  Ra

<sup>1</sup> Dept. Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid, España.  
Email: visanche@geo.ucm.es, evindel@geo.ucm.es

<sup>2</sup> ESCET, E. Departamental II, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, 28933, Madrid, España. Email: tomas.martin@urjc.es

<sup>3</sup> Dpto. de Geología, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma, Bellaterra, 08193 Barcelona, España.  
Email: merce.corbella@uab.es, Esteve.Cardellach@uab.es

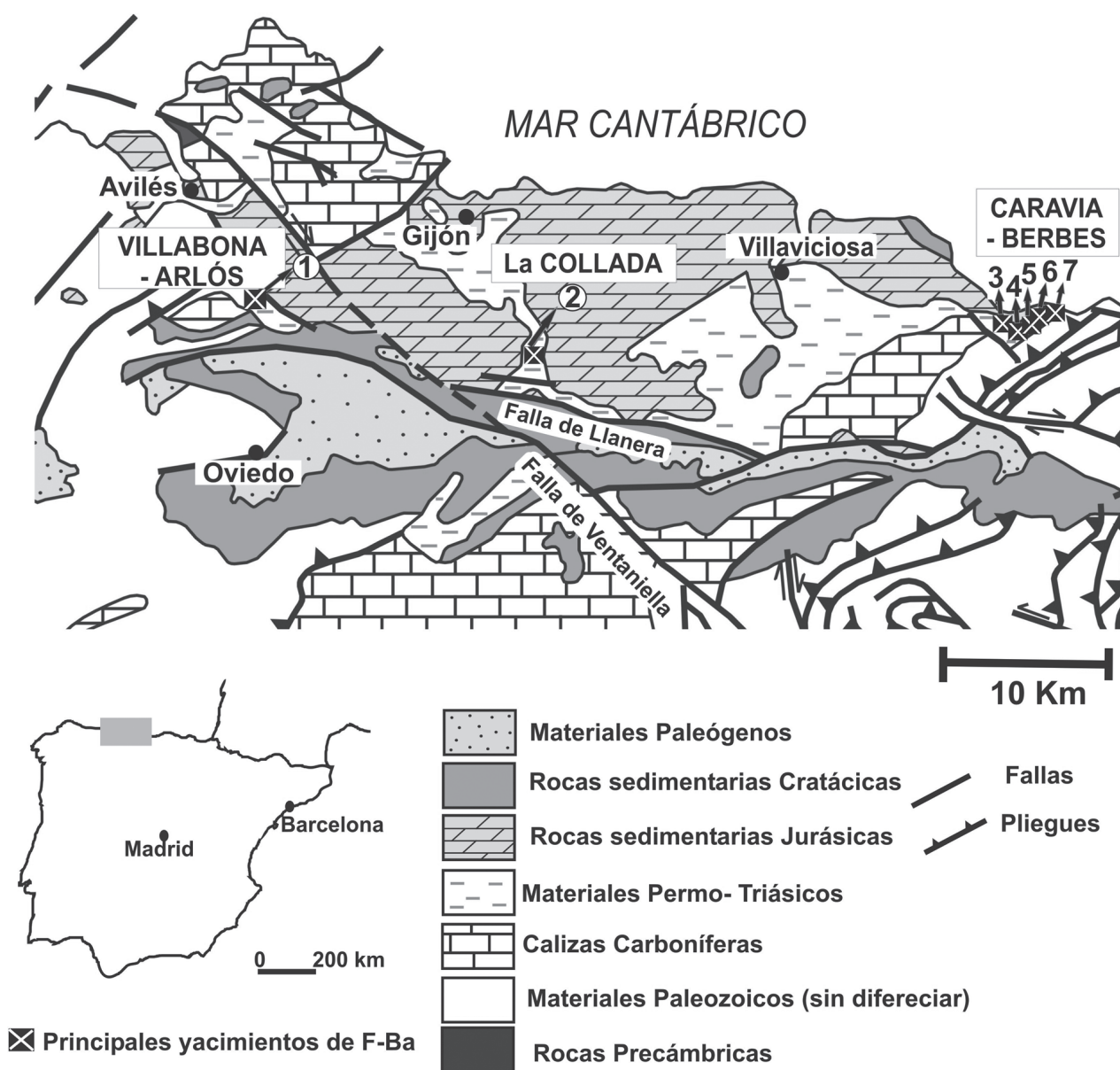


Fig. 1.—Contexto geológico de los principales afloramientos de las mineralizaciones estudiadas en los tres distritos principales. 1) Moscona, 2) La Viesca, 3) Mina Emilio, 4) Valnegro, 5) Aurora 6) San Lino, 7) El Frondil. (Modificado de Sánchez *et al.*, 2009.)

(Farley & Neroda, 1998), por el contrario, un origen cortical del He presentará valores de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  entre 0,01 y 0,05 Ra. El objetivo de este trabajo ha sido evaluar la implicación de volátiles de procedencia mantélica o cortical en la fluorita y sulfuros de las mineralizaciones de F-Ba de Asturias (N de España) mediante el estudio de isótopos de He.

Las mineralizaciones de fluorita de Asturias (N de España) constituyen uno de los distritos mineros de fluorita más importantes de Europa, de

las que se conocen hasta unas 40 localizaciones (García Iglesias & Loredó, 1994) y han generado alrededor de 15 Mt de mineral desde 1970. Estas mineralizaciones de gran interés económico se encuentran, de este a oeste, distribuidas en tres distritos: Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós, en los que actualmente continúa la explotación en tres minas: Emilio, La Viesca y Moscona, respectivamente (fig. 1). La zona de estudio se localiza en la parte centro-oriental de la región Asturia-

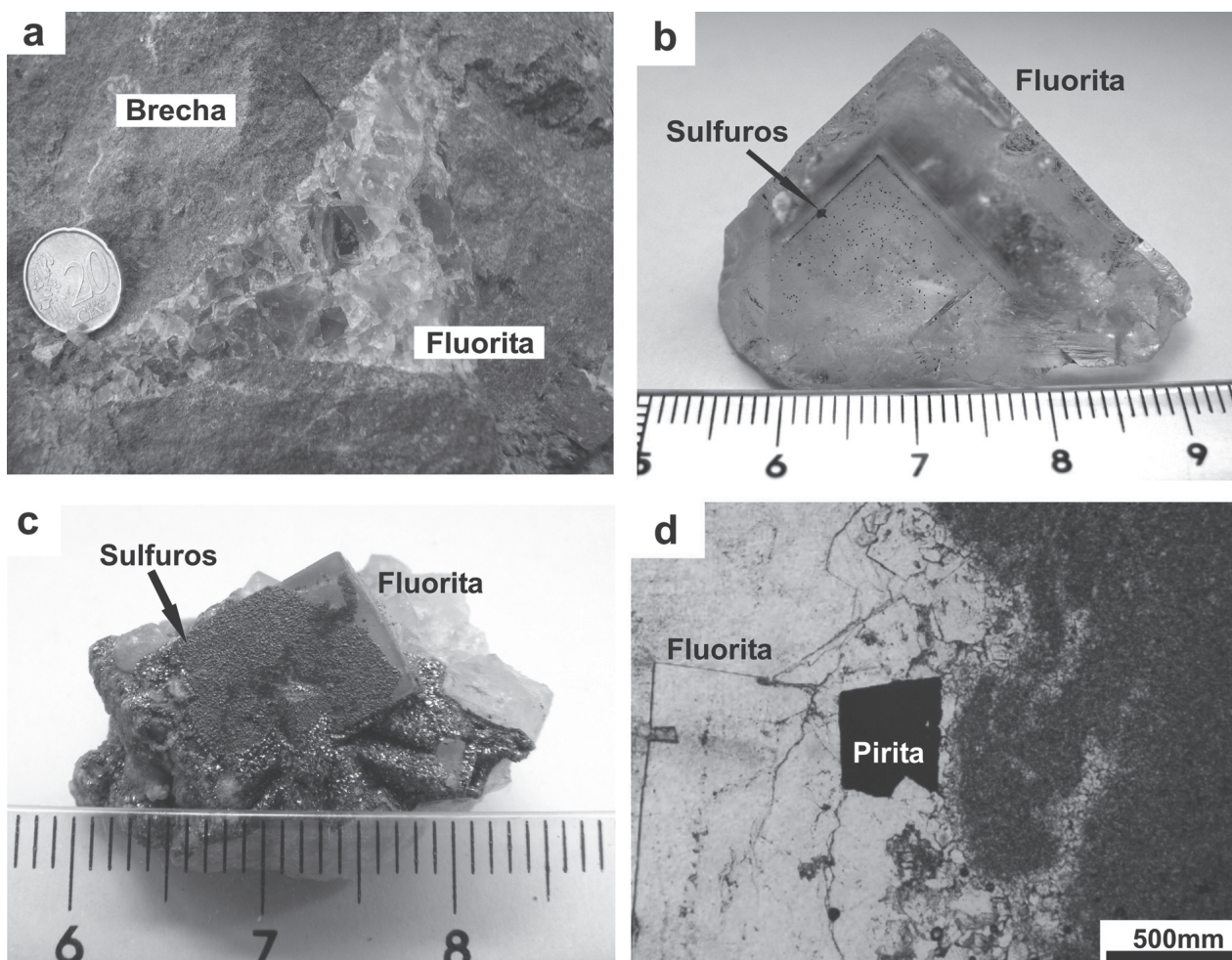


Fig. 2.—a) Fluorita rellenando cavidades en brecha carbonatada (Caravia-Berbes); b) Cristal cúbico de fluorita incolora zonada con pequeños cristales de sulfuros en su interior (Caravia-Berbes); c) Sulfuros recubriendo cristales de fluorita (Villabona-Arlós); d) Cubo de pirita sobre fluorita (La Collada).

na, próxima al límite sur de la Cuenca Mesozoica constituida por materiales de edades comprendidas entre el Permotriásico hasta el Jurásico, que constituyen la cobertera Mesozoica. Estos materiales son discordantes sobre un zócalo Paleozoico plegado y fracturado durante la Orogenia Hercínica durante el Carbonífero.

Las mineralizaciones se presentan tanto en forma de filones como de capas y mantos (estratiformes) asociados a materiales silicificados (margas rojas, areniscas), carbonatos y brechas carbonatadas de la cobertera Permotriásica. También se pueden encontrar en forma de filones encajados en rocas carbonatadas del zócalo Paleozoico (Carbonífero). Se han reconocido en los materiales Permotriásicos intercalaciones de lavas y depósitos piroclásticos de naturaleza traquiandesítica y basáltica (Valverde, 1993).

La mineralización está constituida principalmente por fluorita, barita, calcita, dolomita y cuarzo, que aparecen como reemplazamientos o relleno de cavidades en la brecha carbonatada (fig. 2a). Los sulfuros (fig. 2b, c, d), principalmente pirita, marcasita y galena, precipitaron durante y con posterioridad a la fluorita (Sánchez *et al.*, 2009). Estos yacimientos se pueden encuadrar en una tipología Mississippi Valley (MVT). Estudios previos (Sánchez *et al.*, 2006, Cardellach *et al.*, 2007, Sánchez *et al.*, 2009) mediante la aplicación de distintos métodos analíticos, microtermometría, análisis de iones y metales en inclusiones fluidas, así como análisis de tierras raras, Sr e isótopos estables y radiogénicos han puesto de manifiesto que la fluorita y los minerales acompañantes se habrían formado por un proceso de mezcla entre al menos dos fluidos. Un fluido de

baja salinidad, originalmente agua marina evaporada se habría mezclado con una salmuera que habría circulado por el basamento Paleozoico enriqueciéndose en metales. La edad obtenida mediante Sm-Nd a partir de fluoritas amarillas es  $185 \pm 28$  Ma (Sánchez *et al.*, 2006), lo que sitúa la mineralización entre el Triásico Superior y el Jurásico Superior. El movimiento de los fluidos y la mineralización parecen estar relacionados con eventos de *rifting* relacionados con la apertura del Océano Atlántico en el Triásico Superior y el Jurásico Superior, lo que es coherente con otras mineralizaciones de este tipo en Europa, como las del Macizo Central Francés (Muñoz *et al.*, 2005; Sizaret *et al.*, 2004), Los Peninos (Norte y Sur) en Inglaterra (Cann & Banks, 2001; Kendrick *et al.*, 2002a), las de la zona de Schwarzwald, SO de Alemania (Pfaff *et al.*, 2009) y la Cordillera Costero-Catalana (Piqué *et al.*, 2008).

## Metodología

Se han realizado análisis de He en las inclusiones fluidas de 6 muestras de sulfuros (5 piritas y 1 galeña) y 6 muestras de fluorita de las mineralizaciones de Asturias. Dichos análisis tuvieron lugar en el laboratorio de gases nobles del SUERC (Eastkilbride, Glasgow, UK). Se escogieron muestras de fluorita y sulfuros porque retienen el He de una manera mucho más eficaz que otros minerales como barita y sobre todo cuarzo y calcita, donde se difunde rápidamente. Los cristales fueron seleccionados y separados manualmente de las muestras de mano. Se utilizó, aproximadamente, 1 g de muestra, tanto para fluorita como para los sulfuros. Las muestras se limpiaron inicialmente con ultrasonidos en agua desionizada y después con acetona, antes de cargarlas en un mortero hidráulico conectado a una línea de extracción que conduce los gases resultantes directamente hasta el espectrómetro. Antes de triturarlas, las muestras permanecieron durante 24 h en el mortero a una temperatura de aproximadamente 120 °C con el objetivo de eliminar los gases atmosféricos presentes. Durante el proceso los gases activos presentes en las inclusiones, tales como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O son retenidos en una «trampa» con Ti (*getter*), a una temperatura de 250 °C, aproximadamente, que transforma estos gases en óxidos y son posteriormente bombeados fuera de la línea. El H<sub>2</sub> es retenido también en otra «trampa» (*getter*), en este caso a temperatura ambiente, y es bombeado fuera de la línea. El resto de gases nobles pesados

(Ar, Kr y Xe) quedan retenidos en una «trampa» de carbón vegetal (*charcoal finger*) que se enfría con nitrógeno líquido y debido a su estructura en forma de panal de abeja, atrapa estos gases junto con el H<sub>2</sub>O que pudiera existir aún en la línea. El método analítico detallado se recoge en Stuart *et al.* (2000).

Los análisis de los isótopos de He se realizaron en un espectrómetro de masas MAP 215-50 conectado directamente a la línea de extracción. En el espectrómetro se midió el <sup>3</sup>He<sup>+</sup>, <sup>4</sup>He<sup>+</sup>, <sup>20</sup>Ne<sup>+</sup> y también el HD<sup>+</sup> (deuterio) y el fondo (*background*). Las señales de HD<sup>+</sup>, <sup>3</sup>He<sup>+</sup>, <sup>20</sup>Ne<sup>+</sup> y el fondo (*background*) se miden con un multiplicador de electrones (ETP, AF121-D2) en cuentas por segundo (cps), mientras que el <sup>4</sup>He<sup>+</sup> se mide con detector de copa de Faraday, en voltios (V). Se realizaron 10 ciclos de medidas en los cuales se analiza cada elemento 13 veces y halla la media. Previamente a la medición de las muestras se analizaron «muestras en blanco», para conocer la cantidad de He presente en la línea de extracción (*background*) y la limpieza de la misma, y poder corregir las medidas obtenidas. Como patrón se utiliza He con concentración conocida con el cual se realizan las calibraciones.

## Resultados

Los resultados de los isótopos de He corresponden a 4 muestras de fluorita, 5 de pirita y 1 de galeña y son en general homogéneos (tabla 1). Los valores de <sup>4</sup>He varían entre  $(0,03 \pm 0,0009 \text{ y } 1,3 \pm 0,038) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$  en pirita, entre  $(0,52 \pm 0,016 \text{ y } 2,0 \pm 0,061) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$  en fluorita y  $(3,6 \pm 0,11) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$  en galeña. La relación <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He oscila entre  $0,021 \pm 0,016$  y  $0,114 \pm 0,090$  Ra en pirita, entre  $0,018 \pm 0,014$  y  $0,024 \pm 0,018$  Ra en fluorita y  $0,002 \pm 0,001$  Ra en galeña. El valor máximo de la relación <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ( $0,114 \pm 0,090$  Ra) se encuentra por debajo del valor atmosférico (1 Ra) y aunque los valores obtenidos oscilan entre  $0,002 \pm 0,001$  y  $0,114 \pm 0,090$  Ra, la mayoría se encuentran en el intervalo  $0,019 - 0,024$  Ra.

La excepción a la homogeneidad de los resultados la constituye el elevado contenido en <sup>4</sup>He, y su consiguiente baja relación de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ( $0,002$  Ra), en galeña de La Collada, lo que podría explicarse por un significativo contenido en <sup>235</sup>U en la matriz y a su desintegración radiactiva en <sup>232</sup>Th con liberación de partículas  $\alpha$  (<sup>4</sup>He). Por otro lado, estos valores elevados de <sup>4</sup>He radiogénico son comunes en

Tabla 1.—Datos de composición isotópica de He en fluorita, pirita y galena de los depósitos de fluorita de Asturias

Distrito	Muestra	Mineral	$^4\text{He}$ ( $\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ )	$^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $R/R_a$ )
Villabona-Arlós	VI-05-Pi1	Pirita	$0,15 \pm 0,0046$	$0,070 \pm 0,054$
	VI-05-02	Pirita	$0,03 \pm 0,0009$	$0,114 \pm 0,090$
	VI-04-07	Fluorita	$2,0 \pm 0,061$	$0,018 \pm 0,014$
	VI-05-FL	Fluorita	$0,52 \pm 0,016$	$0,019 \pm 0,015$
Caravia-Berbes	BE-03-04	Fluorita	$1,9 \pm 0,058$	$0,024 \pm 0,018$
	BE-05-16	Pirita	$0,56 \pm 0,017$	$0,022 \pm 0,017$
	BE-05-17	Pirita	$1,3 \pm 0,038$	$0,023 \pm 0,018$
La Collada	CO-04-04	Galena	$3,6 \pm 0,11$	$0,002 \pm 0,001$
	CO-04-15	Pirita	$0,85 \pm 0,026$	$0,021 \pm 0,016$
	CO-04-16	Fluorita	$1,8 \pm 0,054$	$0,019 \pm 0,015$

Los valores de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  han sido normalizados con el valor atmosférico  $R_a = 1,4 \times 10^{-6}$ .

minerales empobrecidos en litio (Ballentine & Burnard, 2002). También se puede observar cómo la muestra VI-05-02 de pirita presenta valores de  $^4\text{He}$  excepcionalmente bajos ( $0,03 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ SPT g}^{-1}$ ) y, por lo tanto, más elevados de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (0,114  $R_a$ ) que el resto. Esto se puede atribuir a una trituration incompleta de la muestra, que no haya liberado la totalidad de los gases contenidos en las inclusiones, entre ellos el  $^4\text{He}$ .

## Discusión

La concentración de He en la atmósfera es muy baja, ya que es un elemento muy ligero que tiende a escapar hacia zonas más superiores de la misma. La solubilidad del He, en comparación con el resto de gases nobles más pesados, es también baja en los fluidos. Como consecuencia de esto, no es probable que el He procedente de la atmósfera afecte a las concentraciones y a las composiciones isotópicas de los fluidos corticales (Marty *et al.*, 1989; Stuart *et al.*, 1994). Por lo tanto, el He en soluciones mineralizadoras sólo se puede obtener de dos fuentes, el manto o la corteza.

Las relaciones  $^3\text{He}/^4\text{He}$  obtenidas en las mineralizaciones asturianas de fluorita pueden ser atribuidas a un origen cortical y son lo suficientemente bajas, como para excluir cualquier implicación mantélica en el He que contienen. La producción de  $^3\text{He}$  está dominada por la reacción  $^6\text{Li} (n, \alpha) \rightarrow ^3\text{H} (t_{1/2} = 12,3 \text{ años}) \rightarrow ^3\text{He}$  (Mamyrin y Tolstikhin, 1984). Ya que no existen evidencias de fases con Li en la zona estudiada, el contenido en He debería tener la misma relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$  que la de la corte-

za (0,01 – 0,05  $R_a$ ). Los datos de la relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$  obtenidos de los sulfuros y fluoritas de los distritos asturianos presentan valores extremos entre 0,002 y 0,114  $R_a$ , con un valor modal de 0,019  $R_a$  (tabla 1). Estos datos se aproximan a los valores del He (radiogénico) generado en la corteza y descartan una relación mantélica en el origen del He presente en los fluidos relacionados con la mineralización.

Análisis específicos de isótopos de He en fluoritas del distrito minero de la zona Sur de los Peninos (Inglaterra) presentan valores de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  entre 0,05 y 0,07  $R_a$ , con un máximo de  $0,15 \pm 0,05 R_a$  (Kendrick *et al.*, 2002a), muy similares a los obtenidos en las fluoritas y sulfuros de Asturias (fig. 3). También análisis de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en fluoritas de la zona Norte de los Peninos muestran valores semejantes a los casos anteriores, entre 0,06 y 0,09  $R_a$  (Stuart & Turner, 1992), definiendo de nuevo en los fluidos un intervalo de valores de He atribuible a origen cortical y ninguna evidencia de origen mantélico.

Según Kendrick *et al.*, 2002a, estos datos de isótopos de He indican que la contribución de volátiles de origen magmático no son requisito en la formación de mineralizaciones de fluorita de tipo MVT. Sin embargo, hay que reconocer alguna excepción en ciertos yacimientos de este tipo, como por ejemplo los de Illinois-Kentucky (Estados Unidos), en los cuales se han determinado pequeñas aportaciones de volátiles de origen magmático (fig. 3). En este caso, aunque los isótopos de He muestran valores, en general,  $< 1R_a$ , lo cual indica que los volátiles de origen cortical fueron dominantes en el fluido, las relaciones  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (0,16 – 0,35  $R_a$ ) son más elevados que los obteni-



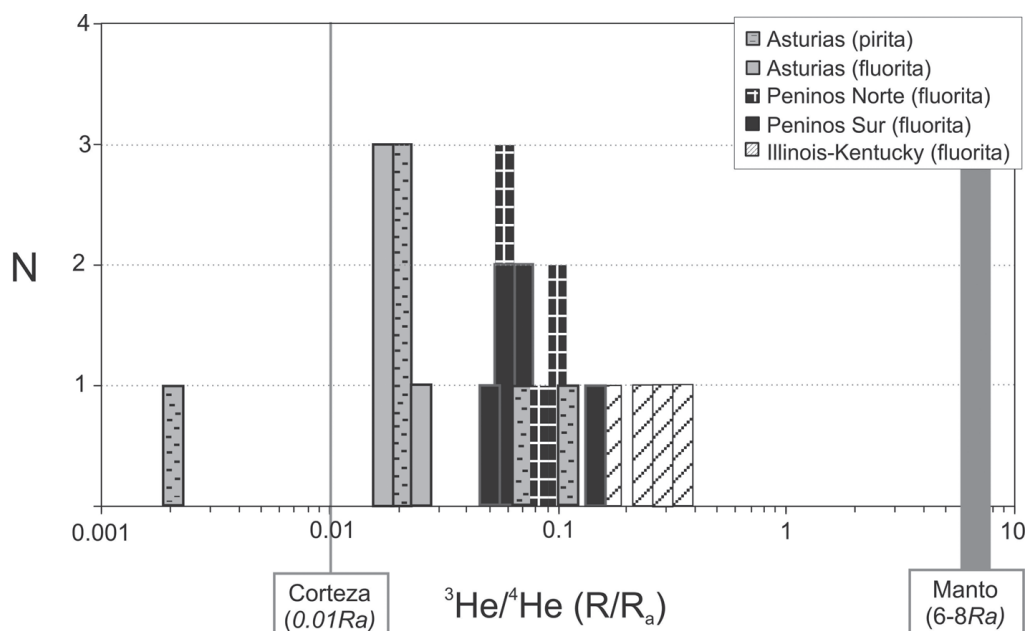


Fig. 3.—Histograma de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  comparando datos de fluorita y pirita de Asturias, fluorita de los Peninos Norte (Stuart y Turner, 1992), fluorita de los Peninos Sur (Kendrick *et al.*, 2002a) y fluorita de Illinois Kentucky (Kendrick *et al.*, 2002b). Los valores de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  han sido normalizados con el valor atmosférico  $R_a = 1,4 \times 10^{-6}$ .

dos en las fluoritas de Asturias y los Peninos Norte y Sur. Estos datos sugieren que los fluidos mineralizadores están influidos por ciertas aportaciones magmáticas (Kendrick *et al.*, 2002b).

El origen cortical de los fluidos responsables de las mineralizaciones de Asturias demostrado con los isótopos de He, se reafirma con la ausencia, desde el Pérmico, de registro de actividad ígnea en la zona de estudio. La edad obtenida mediante Sm-Nd a partir de fluoritas de Villabona-Arlós ( $185 \pm 28$  Ma; Sánchez *et al.*, 2006), sugiere que el movimiento de los fluidos y la mineralización parecen estar relacionados con eventos de *rifting* asociados a la apertura del Océano Atlántico en el Triásico Superior y el Jurásico Superior. Los valores bajos de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  descartan cualquier evidencia de aportaciones mantélicas significativas que serían típicas en fluidos asociados a ambientes de rift (O’Nions y Oxburgh, 1983). Esto implica, por lo tanto, que el manto no fue la fuente definitiva de calor en estos fluidos y es poco probable que estos fluidos hayan alcanzado una gran profundidad en la corteza durante los procesos de *rifting*. Esto se corrobora con la composición isotópica inicial de Nd obtenida en fluoritas de Villabona-Arlós (Sánchez *et al.*, 2006) con valores de  $\epsilon\text{Nd}$  comprendidos entre

–9,8 y –9,3, lo que corresponde con fluidos equilibrados con rocas sedimentarias. Bau *et al.* (2003) presentan valores de  $\epsilon\text{Nd}$  en calizas de edad Carbonífera en Los Peninos Norte (Inglaterra) entre –9,4 y –8,9, muy similares a los obtenidos en las fluoritas de Villabona-Arlós.

El hecho de que los isótopos de He en las mineralizaciones de fluorita de Asturias descarten la implicación mantélica de los volátiles está de acuerdo con el modelo convencional de formación de los yacimientos de fluorita tipo MVT. Según este modelo, ampliamente aceptado, se reconoce que las mineralizaciones se forman a partir de la circulación de fluidos de cuenca de alta salinidad enriquecidos en metales con poca o ninguna influencia magmática. Este modelo es similar al definido en otras mineralizaciones de fluorita similares en Europa como las del Macizo Central Francés (Sizaret *et al.*, 2004).

## Conclusiones

Las relaciones  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (moda: 0,019  $R_a$ ) obtenidas en los sulfuros y fluoritas de las mineralizaciones de Asturias indican un origen claramente corti-

cal para el He contenido en los fluidos. Estos datos se aproximan a los valores del He (radiogénico) generado en la corteza, por lo que queda excluida cualquier implicación mantélica en el origen del He presente en los fluidos relacionados con la mineralización. Otros yacimientos de fluorita tipo MVT en Europa, como los Peninos Norte y Sur, presentan valores de He similares. Por lo tanto, el análisis de isótopos de He corrobora el modelo convencional de formación de los yacimientos de fluorita tipo MVT en relación con fluidos superficiales y salmueras enriquecidas en metales.

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada con el Proyecto BTE-2003-01346 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y la beca FPI del mismo Ministerio. Queremos agradecer al Scottish Universities Environmental Research Centre (SUERC) y al Dr. Finlay M. Stuart las facilidades prestadas a la hora de realizar los análisis de helio y especialmente su ayuda en la interpretación de datos.

## Referencias

- Ballentine, C.J. & Burnard, P.G. (2002). Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47: 481-538. doi:10.2138/rmg.2002.47.12
- Bau, M.; Romer, R.L. & Lüders, V. (2003). Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and S-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England. *Mineralium Deposita*, 38: 992-1008. doi:10.1007/s00126-003-0376-x
- Cann, J.R. & Banks, D.A. (2001). Constraints on the genesis of the mineralization of the Alston Block, Northern Pennine Orefield, northern England. *Proceedings of the Yorkshire Geology Society*, 53: 187-196.
- Cardellach, E.; Corbella, M.; Sánchez, V.; Vindel, E. & Boyce, A.J. (2007). Origins of fluids associated to gangue minerals in fluorite deposits of Asturias (N Spain). *Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting, Dublin 2007*. In: *Digging Deeper* (Andrew *et al.*, eds.), Irish Association for Economic Geology, Dublin, 2: 1311-1314.
- García Iglesias, J. & Loredó, J. (1994). Geological, geochemical and mineralogical characteristics of the Asturias fluorite district. *Exploration and Mining Geology*, 3: 31-37.
- Farley, K.A. & Neroda, E. (1998). Noble gases in the Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 26: 189-218. doi:10.1146/annurev.earth.26.1.189
- Kendrick, M.A.; Burgess, R.; Patrick, R.A.D. & Turner, G. (2001). Noble gas and halogen evidence on the origin of Cu-porphyry mineralising fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 2651-2668. doi:10.1016/S0016-7037(01)00618-4
- Kendrick, M.A.; Burgess, R.; Patrick, R.A.D. & Turner, G. (2002a). Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-type District: Combined gases noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the South Pennine ore field, United Kingdom. *Economic Geology*, 97: 435-451. doi:10.2113/97.3.435
- Kendrick, M.A.; Burgess, R.; Leach, D. & Patrick, R.A.D. (2002b). Hydrothermal fluid origins in Mississippi Valley-Type Ore Districts: Combined gases noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the Illinois-Kentucky fluorite district, Viburnum Trend and Tri-State districts, Midcontinent United States. *Economic Geology*, 97: 453-469. doi:10.2113/97.3.453
- Mamyrin, B.A. & Tolstikhin, I. (1984). *Helium isotopes in nature*. Elsevier. Amsterdam, 267 pp.
- Mamyrin, B.A.; Anufriyev, G.S.; Kamenskiy, I.L. & Tolstikhin, L.N. (1970). Determination of the composition of atmospheric helium. *Geochemistry International*, 7: 498-505.
- Marty, B.; Jambon, A. & Sano, Y. (1989). Helium isotopes and CO<sub>2</sub> in volcanic gases of Japan. *Chemical Geology*, 79: 25-40. doi:10.1016/0009-2541(89)90125-3
- Muñoz, M.; Premo, W.R. & Courjault-Radé, P. (2005). Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Mineralium Deposita*, 39: 970-975. doi:10.1007/s00126-004-0453-9
- O'Nions, R.K. & Oxburgh, E.R. (1983). Heat and Helium in the Earth. *Nature*, 306: 429-431. doi:10.1038/306429a0
- Pfaff, K.; Romer, R.L. & Markl, G. (2009). U-Pb ages of ferberite, chalcedony, agate, U-mica and pitchblende: constraints on the mineralization history of the Schwarzwald ore district. *European Journal of Mineralogy*, 21, 817-836. doi:10.1127/09351221/2009/0021-1944
- Piqué, A.; Canals, A.; Grandia, F. & Banks, D.A. (2008). Mesozoic fluorite veins in NE Spain record regional base metal-rich circulation through basin and basement during extensional events. *Chemical Geology*, 257: 139-152. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.028
- Sánchez, V.; Corbella, M.; Fuenlabrada, J.M.; Vindel, E. & Martín-Crespo, T. (2006). Sr and Nd isotope data from the fluorite district of Asturias, Northern Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 89: 348-350. doi:10.1016/j.gexplo.2005.11.058
- Sánchez, V.; Vindel, V.; Martín-Crespo, T.; Corbella, M.; Cardellach, E. & Banks, D.A. (2009). Sources and composition of fluids associated with fluorite deposits of Asturias (N Spain). *Geofluids*, 9: 338-355. doi:10.1111/j.1468-8123.2009.00259.x
- Simmons, S.F.; Sawkins, F.J. & Schluter, D.J. (1987). Mantle derived helium in two Peruvian hydrothermal ore deposits. *Nature*, 329: 429-432. doi:10.1038/329429a0

- Sizaret, S.; Marcoux, E.; Jebrak, M. & Touray, J.C. (2004). The Rosignol fluorite vein, Chaillac, France: multiphase hydrothermal activity and intra-vein sedimentation. *Economic Geology*, 99: 1107-1122. doi:10.2113/99.6.1107
- Stuart, F.M. & Turner, G. (1992). The abundance and isotopic composition of the noble gases in ancient fluids. *Chemical Geology*, 101: 97-109.
- Stuart, F.M.; Turner, G.; Duckworth, R.C. & Fallick, A.E. (1994). Helium isotopes as tracers of trapped hydrothermal fluids in ocean-floor sulfides. *Geology*, 22: 823-826. doi:10.1130/0091-7613(1994)022<0823:HIATOT>2.3.CO;2
- Stuart, F.M.; Ellam, R.M.; Harrop, P.J.; Godfrey, F. & Bell, B.R. (2000). Constraints on mantle plumes from the helium isotopic composition of basalts from the British Tertiary Igneous Province. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 177: 273-285. doi:10.1016/S0012-821X(00)00050-9
- Valverde, P. (1993). *Permo-Carboniferous magmatic activity in the Cantabrian Zone (NE Iberian Massif, NW Spain)*. M.Sc Thesis, Boston College, 291 pp.

*Recibido el 21 de diciembre de 2009*

*Aceptado el 16 de febrero de 2010*

*Publicado online el 5 de mayo de 2010*